HOJA TECNICA

REPUBLICA DE CHILE
MINISTERIO DE ECONOMIA
FOMENTO Y RECONSTRUCCION
SUBSECRETARIA DE ECONOMIA
DEPTO. PROPIEDAD INDUSTRIAL

(19) PAIS

(21) Nº DE SOLICITUD : 496-98

(12) TIPO DE SOLICITUD

(11) Nº DE PATENTE:

[X] INVENCION (A) [ ] PRECAUCIONAL (PR)

[ ] PRIMARIA (1) [ ] MODELO DE UTILIDAD (U)

[ ] ADICIONAL (2) (PERFECCIONAMIENTO) A LA PATENTE Nº : [ ] REVALIDA (R)

Best Available Copy

(72) INVENTOR: JAKUBOWSKI, James J.; WILLKOMM, Wayne R.; PATE III, James E. (74) AGENTE: SARGENT & KRAHN.

		D	M	A	
(19) CL (12)	(41) DISP.				(51) CIP[6]
(21)	(22) SOL.				
(11)	(24) VIG.				
(30) [X] PRIORIDAD [ ] REVALIDA		D	M	A	
PAIS Nº US 60/039,194		17	03	97	

(71) SOLICITANTE: THE DOW CHEMICAL COMPANY PAIS: US

DIRECCION: 2030 Dow Center, Midland Michigan 48640, Delaware, ESTADOS UNIDOS

(54) TITULO: "PROCESO CONTINUO PARA PREPARAR LATEX DE POLIURETANO"

(57) RESUMEN, PALABRAS CLAVE Y DIBUJO O FORMULA:

Un látex de poliuretano/urea/tiourea que tiene una polidispersión de peso molecular estrecha y un tamaño de partícula de submicras se puede preparar primero preparando una emulsión de alta proporción de fase interna (HIPR) de un prepolímero de poliuretano/urea/tiourea, luego poniendo en contacto la emulsión con un reactivo que extiende la cadena bajo condiciones tales que forma el látex de polímero.

OIC DAE Nº 1041-0941-GADES

DEPTO. PROP. INDUSTRIAL
RECEPCION DE DOCUMENTOS
17 MAY 19:0

DOCUMENTOS CITADOS :

Ref : 26482

22 FECHA DE SOLICITUD — DIA MES AÑO

41 DIA MES AÑO

REPUBLICA DE CHILE
MINISTERIO DE ECONOMIA
FOMENTO Y RECONSTRUCCION
SUBSECRETARIA DE ECONOMIA
DEPTO. PROPIEDAD INDUSTRIAL

11 NUMERO DEL PRIVILEGIO

21 NUMERO DE SOLICITUD: 496-98

12 TIPO DE SOLICITUD

- [X] PATENTE DE INVENCION
- [ ] PATENTE PRECAUTORIA
- [ ] MODELO DE UTILIDAD
- [ ] DISEÑO INDUSTRIAL
- [ ] TRANSFERENCIA
- [ ] CAMBIO DE NOMBRE
- [ ] LICENCIA

PRIORIDAD — TIPO / ESTADO

- [X] PATENTE DE INVENCION — [ ] CONCEDIDA
- [ ] PATENTE PRECAUTORIA
- [ ] MODELO DE UTILIDAD
- [ ] DISEÑO INDUSTRIAL — [X] EN TRAMITE

31 N°: 60/039,194
33 PAIS: US
32 FECHA: 17-03-1997

DOCUMENTOS ACOMPAÑADOS

- [X] RESUMEN
- [X] MEMORIA DESCRIPTIVA
- [X] PLIEGO DE REIVINDICACIONES
- [ ] DIBUJOS
- [X] PODER
- [ ] CESION
- [ ] COPIA PRIORIDAD — [ ] CERTIFICADA
- [ ] PROTOTIPO — [ ] TRADUCIDA AL ESPAÑOL

TITULO O MATERIA DE LA SOLICITUD

"PROCESO CONTINUO PARA PREPARAR LATEX DE POLIURETANO"

71 SOLICITANTE(S): (APELLIDO PATERNO, APELLIDO MATERNO, NOMBRES — CALLE, COMUNA, CIUDAD, PAIS, TELEFONO)

THE DOW CHEMICAL COMPANY
2030 DOW CENTER, MIDLAND, MICHIGAN 48640
DELAWARE ESTADOS UNIDOS

72 INVENTOR O CREADOR: (APELLIDO PATERNO, APELLIDO MATERNO, NOMBRES — NACIONALIDAD)

JAKUBOWSKI, James J.; WILLKOMM, Wayne R.; PATE III, James E.
Estadounidenses.

74 REPRESENTANTE: (APELLIDO PATERNO, APELLIDO MATERNO, NOMBRES — CALLE, COMUNA, CIUDAD, TELEFONO)

Letelier, José Luis y/o EBAÑA, Juan Pablo
SARGENT & KRAHN
Moneda 970 Piso 10º Santiago, 3683500

INSTRUCCIONES:
1.— LLENE SOLAMENTE LOS RECUADROS DE TONO ROSADO CON CARACTERES NEGROS DE MAQUINA (NO MANUSCRITO)
2.— SE ENTIENDE POR PRIORIDAD AQUELLA PROTECCION SOLICITADA O CONCEDIDA ANTERIORMENTE POR EL MISMO INVENTO, GENERALMENTE EN EL EXTRANJERO

ORIGINAL

DECLARO/DECLARAMOS QUE LOS DATOS QUE APARECEN EN LOS RECUADROS DE TONO ROSADO SON VERDADEROS Y TAMBIEN CONOCER EL ART. 44 DE LA LEY Nº 19.039 SOBRE PROPIEDAD INDUSTRIAL Y QUE EL PRESENTE DOCUMENTO CONSTITUYE UNA SOLICITUD FORMAL.

79.713.300-0

FIRMA Y R.U.T. REPRESENTANTE

FIRMA Y R.U.T. SOLICITANTE

RECEPCION

PATENTE DE INVENCION

Instancias Administrativas

Uso Exclusivo DPI

21 Nº de Solicitud: 00496-1998	22 Fecha de Solicitud: 09/03/1998
43 Fecha de Publicación: 02/11/1998	Estado: Desistida
11 Nº Registro Patente:	45 Fecha Registro:

12 Tipo de Solicitud
- Patente de Invención
- Patente de Precaucional
- Modelo de Utilidad
- Diseño Industrial

51 Clasificaciones IPC (6)
C08G018/08
C08G018/10
C08G018/48
C09D005/02

Prioridad
31 Nº 60039194
32 Fecha 17/03/1997
33 País ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

54 TITULO O MATERIA DE LA SOLICITUD

PROCESO PARA PREPARAR UN LATEX QUE COMPRENDE FORMAR UNA EMULSION DE ALTA PROPORCION DE FASE INTERNA DE UN PREPOLIME-RO DE POLIURETANO/UREA/TIOUREA QUE MAXIMIZA EL CONTENIDO DE SOLIDOS, LOGRA CONTROLAR EL TAMAO DE PARTICULAS Y MANTIENE UNA ESTRECHA DISTRIBUCION DE TAMAO DE PARTICULAS.

71 SOLICITANTE
(Apellidos y Nombre o Razón Social, R.U.T - Domicilio, País - Región, Ciudad, Comuna, Correo Electrónico, Fono)

THE DOW CHEMICAL COMPANY ,
2030 DOW CENTER MIDLAND MICHIGAN 48640 DELAWARE , ESTADOS UNIDOS DE AMERICA
, , ,

74 REPRESENTANTE
(Apellidos y Nombre o Razón Social, R.U.T - Domicilio, País - Región, Ciudad, Comuna, Correo Electrónico, Fono)

SARGENT ,
, CL
, , ,

72 INVENTOR
(Apellidos y Nombre o Razón Social, R.U.T - Domicilio, País - Región, Ciudad, Comuna, Correo Electrónico, Fono)

JAKUBOWSKI JAMES J., WILLKOMM WAYNE R. Y PATTE III JAMES E. ,
, CHILE
, , ,

57 RESUMEN

Un latex de poliuretano/urea/tiourea que tiene una polidispersion de peso molecular estrecha y un tamano de particula de submicras se puede preparar primero preparando una emulsion de alta proporcion de fase interna (HIPR) de un prepolimero de poliuretano/urea/tiourea, luego poniendo en contacto la emulsion con un reactivo que extiende la cadena bajo condiciones tales que forman el latex de polimero.

De conformidad al Art. 44 de la Ley Nº 19.039 sobre Propiedad Industrial, declaro/declaramos que los datos consignados en este formulario son verdaderos.

Nombre y Firma Representante

Nombre y Firma Solicitante

Uso Exclusivo DPI
RECEPCION

PATENTE DE INVENCION

Instancias Administrativas

Uso Exclusivo DPI

21 N° de Solicitud	22 Fecha de Solicitud
00496-1998	06/03/1998
43 Fecha de Publicación	Estado
02/11/1998	Desistida
11 N° Registro Patente	45 Fecha Registro

12 Tipo de Solicitud
- Patente de Invención
- Patente de Precaucional
- Modelo de Utilidad
- Diseño Industrial

51 Clasificaciones IPC (6)
C08G018/08
C08G018/10
C08G018/48
C09D005/02

Prioridad
31 N° 60039194
32 Fecha 17/03/1997
33 País ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

54 TITULO O MATERIA DE LA SOLICITUD

PROCESO PARA PREPARAR UN LATEX QUE COMPRENDE FORMAR UNA EMULSION DE ALTA PROPORCION DE FASE INTERNA DE UN PREPOLIME-RO DE POLIURETANO/UREA/TIOUREA QUE MAXIMIZA EL CONTENIDO DE SOLIDOS, LOGRA CONTROLAR EL TAMAO DE PARTICULAS Y MANTIENE UNA ESTRECHA DISTRIBUCION DE TAMAO DE PARTICULAS.

71 SOLICITANTE
(Apellidos y Nombre o Razón Social, R.U.T - Domicilio, País - Región, Ciudad, Comuna, Correo Electrónico, Fono)

THE DOW CHEMICAL COMPANY ,
2030 DOW CENTER MIDLAND MICHIGAN 48640 DELAWARE , ESTADOS UNIDOS DE AMERICA
, , ,

74 REPRESENTANTE
(Apellidos y Nombre o Razón Social, R.U.T - Domicilio, País - Región, Ciudad, Comuna, Correo Electrónico, Fono)

SARGENT ,
, CL
, , , ,

72 INVENTOR
(Apellidos y Nombre o Razón Social, R.U.T - Domicilio, País - Región, Ciudad, Comuna, Correo Electrónico, Fono)

JAKUBOWSKI JAMES J., WILLKOMM WAYNE R. Y PATTE III JAMES E. ,
, CHILE
, , , ,

57 RESUMEN

Un latex de poliuretanoureatiourea que tiene una polidispersion de peso molecular estrecha y un tamano de particula de submicras se puede preparar primero preparando una emulsion de alta proporcion de fase interna (HIPR) de un prepolimero de poliuretanoureatiourea, luego poniendo en contacto la emulsion con un reactivo que extiende la cadena bajo condiciones tales que forman el latex de polimero.

De conformidad al Art. 44 de la Ley N° 19.039 sobre Propiedad Industrial, declaro/declaramos que los datos consignados en este formulario son verdaderos.

Nombre y Firma Representante

Nombre y Firma Solicitante

Uso Exclusivo DPI
RECEPCION

496-98

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se relaciona con látex de poliuretano/urea/tiourea preparados a partir de una emulsión de alta proporción de fase interna de un prepolímero de uretano/urea/tiourea.

Los látex de poliuretano/urea/tiourea generalmente se preparan al extender la cadena del producto de la reacción de un diisocianato orgánico y un compuesto orgánico que tiene dos átomos de hidrógeno activos como los glicoles de éter de polialquileno, glicol de éter de (poli)alquileno -glicol de tioéter de (poli)alquileno, resinas alquidas, poliésteres y poliesteramidas. El diisocianato se usa en exceso estequiométrico de manera que el producto de la reacción, también conocido como prepolímero de poliuretano/urea/tiourea, es terminado en isocianato. El prepolímero se prepara típicamente en la presencia de un solvente. Ejemplos de preparaciones de prepolímero de poliuretano se describen en las Patentes de los Estados Unidos de Norteamérica Números: 3,178,310; 3,919,173; 4,442,259; 4,444,976, y 4,742,095, entre otros.

La Patente de los Estados Unidos de Norteamérica Número: 3,294,724 describe la preparación de un látex de uretano que forma una película extendiendo la cadena del

DEPTO. PROPIEDAD INDUSTRIAL
RECEPCION DE DOCUMENTOS

polímero terminado en isocianato con un compuesto de piperazina. Primero, el prepolímero se prepara haciendo reaccionar un glicol de éter de polialquileno con un diisocianato. Se forma entonces una emulsión de prepolímero, después de lo cual se añade un compuesto de piperazina disuelto en agua fría a la emulsión con agitación para formar un látex estable de cadena extendida. Se usa un solvente como tolueno o ciclohexanona ya sea en el paso para formar el prepolímero o en el paso de la extensión de la cadena.

El contenido de sólidos de un látex de poliuretano típico tiende a estar en el rango de 30 a 40 por ciento en peso. Por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos de Norteamérica Número: 4,742,095 describe la preparación de un látex de poliuretano que tiene un contenido de sólidos tan alto como de 41 por ciento en peso. Para minimizar los costos de transporte y los tiempos de secado, es deseable preparar un látex de poliuretano que maximiza el contenido de sólidos sin tener que recurrir a medios de concentración adicionales como la evaporación del agua.

Sería ventajoso preparar un látex de poliuretano/urea/tiourea en ausencia sustancial de cualquier solvente orgánico auxiliar. Sería además ventajoso preparar este látex con tamaño de partícula controlado y una distribución del tamaño de partículas estrecha. Finalmente sería deseable preparar un látex de poliuretano que tenga un

contenido de sólidos de cuando menos el 45 por ciento en peso. Este látex sería particularmente útil como refuerzo de tapetes.

En un aspecto, la presente invención es un proceso para preparar un látex de poliuretano/urea/tiourea que comprende los pasos de: a) formar mediante un proceso continuo una emulsión de alta proporción de fase interna (HIPR) de un prepolímero de poliuretano/urea/tiourea en la presencia de agua y una cantidad emulsificante y estabilizante de un tensoactivo; y b) poner en contacto la emulsión de alta proporción de fase interna con un reactivo bajo condiciones tales que forme el látex de poliuretano/urea/tiourea; en donde el prepolímero se prepara poniendo en contacto un compuesto orgánico de alto peso molecular que tenga cuando menos dos átomos de hidrógeno activos con suficiente poliisocianato, y bajo estas condiciones asegurar que el prepolímero esté terminado con cuando menos dos grupos isocianato.

En otro aspecto, la presente invención es un proceso para preparar un látex de poliuretano/urea/tiourea que comprende los pasos de: a) continuamente combinar en un dispersor y en la presencia de una cantidad emulsificante y estabilizante de un tensoactivo, una corriente acuosa que tenga un gasto R_1 y una corriente de prepolímero de poliuretano/urea/tiourea que tenga un gasto R_2; b) mezclar las corrientes combinadas con una cantidad suficiente de esfuerzo

cortante para formar una emulsión de alta proporción de fase interna; y c) mezclar la emulsión de alta proporción de fase interna con agua y un reactivo que extiende la cadena para formar un látex de poliuretano/urea/tiourea; en donde $R_2:R_1$ es tal que la polidispersión de la emulsión de alta proporción de fase interna no es mayor de 3 o el tamaño de partícula promedio en volumen no es mayor de 2 micras.

En otro aspecto, la presente invención es un proceso continuo para preparar un látex de poliuretano/urea/tiourea que comprende los pasos de: a) combinar una corriente que contiene un exceso estequiométrico de un poliisocianato con una corriente que contiene un compuesto orgánico de alto peso molecular que tiene cuando menos dos átomos de hidrógeno activos en un mezclador estático o activo bajo condiciones para formar un prepolímero de poliuretano que se termina con cuando menos dos grupos terminales; b) formar una emulsión del prepolímero combinando una corriente que contiene al prepolímero con una corriente que contiene agua y en la presencia de una cantidad emulsificante y estabilizante de un tensoactivo; y c) poner en contacto una corriente de la emulsión con una corriente de un reactivo que extiende la cadena bajo condiciones para formar un látex de poliuretano/urea/tiourea.

En otro aspecto, la presente invención es un látex de poliuretano/urea/tiourea que tiene un contenido de sólidos

no menor del 45 por ciento en peso, basado en el peso total del látex.

La Figura 1 es un perfil del tamaño de partícula promedio en volumen en micra (I) y polidispersión (II) de una emulsión de alta proporción de fase interna, estabilizada con dodecilbenceno sulfonato lineal, como una función del prepolímero de uretano contra los gastos de agua (III) usados para preparar la emulsión.

El látex de poliuretano/urea/tiourea de la presente invención se puede preparar haciendo reaccionar un prepolímero de poliuretano/urea/tiourea con un reactivo que extiende la cadena en un medio acuoso y en la presencia de una cantidad estabilizante de un tensoactivo. El prepolímero de poliuretano/urea/tiourea se puede preparar por cualquier método conveniente como los muy conocidos en la técnica. El prepolímero se prepara ventajosamente poniendo en contacto un compuesto orgánico de alto peso molecular que tiene cuando menos dos átomos de hidrógeno activos con suficiente poliisocianato, y bajo estas condiciones para asegurar que el prepolímero se termina con cuando menos dos grupos isocianato.

El poliisocianato preferiblemente es un diisocianato orgánico, y puede ser aromático, alifático o cicloalifático, o una combinación de los mismos. Ejemplos representativos de diisocianatos convenientes para la preparación del prepolímero incluyen los descritos en la Patente de los Estados Unidos de Norteamérica Número: 3.294.724, columna 1, líneas 55 a 72, y

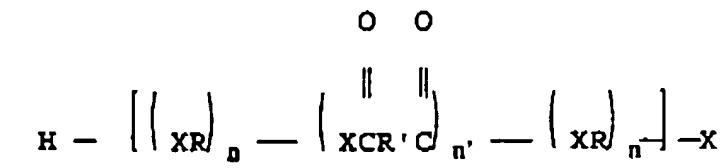
16 MAY 19 8
OFICINA DE PATENTES

representativos de diisocianatos convenientes para la preparación del prepolímero incluyen los descritos en la Patente de los Estados Unidos de Norteamérica Número: 3,294,724, columna 1, líneas 55 a 72, y columna 2, líneas 1 a 9, así como la Patente de los Estados Unidos de Norteamérica Número: 3,410,817, columna 2, líneas 62 a 72, y columna 3, líneas 1 a 24. Los diisocianatos preferidos incluyen 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano, diisocianato de isoforona, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 2,6 tolueno, poliisocianato de polifenilpolimetileno, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,4-diisocianatociclohexano, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilo, 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano, 2,4'-diisocianatodiciclohexilmetano, y diisocianato de 2,4-tolueno, o combinaciones de los mismos. Los diisocianatos más preferidos son 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodiciclohexilmetano, y 2,4'-diisocianatodifenilmetano. Los más preferidos son 4,4'-diisocianatodifenilmetano, y 2,4'-diisocianatodifenilmetano.

Como se usa en la presente, el término "grupo hidrógeno activo" se refiere a un grupo que reacciona con un grupo isocianato para formar un grupo urea, un grupo tiourea, o un grupo uretano como se ilustra mediante la reacción

en donde X es O, S, NH, o N, y R y R' son grupos conectores que pueden ser alifáticos, aromáticos, o cicloalifáticos o combinaciones de los mismos. El compuesto orgánico de alto peso molecular con cuando menos dos átomos de hidrógeno activo tiene un peso molecular no menor de 500 Daltons.

El compuesto orgánico de alto peso molecular que tiene cuando menos dos hidrógenos activos puede ser un poliol, una poliamina, un politiol, o un compuesto que contiene combinaciones de aminas, tioles, y éteres. Preferiblemente, el compuesto orgánico de alto peso molecular que tiene cuando menos dos átomos de hidrógeno activos es un diol, una diamina, un ditiol, una alcohol-amina, una tiolamina, o un alcohol-tiol, y tiene un peso molecular promedio no menor de 500. preferiblemente, el compuesto orgánico de alto peso molecular que tiene cuando menos dos átomos de hidrógeno activo es un éter o tioéter de glicol de polialqueno o un poliéster poliol o politiol que tiene la fórmula general:



en donde cada R es independientemente un radical alquileno; R' es un alquileno o un radical arileno; cada X es independientemente O o S, preferiblemente O; n es un entero positivo; y n' es un entero no negativo, con la condición de

que n y n' sean suficientemente grandes que el compuesto tenga un peso molecular promedio no menor de 500 Daltons, más preferiblemente no menor de 750 Daltons, y más preferiblemente no menor de 1000 Daltons. Preferiblemente, el peso molecular promedio del glicol de polialquileno no es mayor de 20,000 Daltons, más preferiblemente no mayor de 10,000 Daltons, más prferiblemente no mayor de 5000 Daltons, y más preferiblemente no mayor de 3000 Daltons. Se prefieren los glicoles de éter de polialquileno y los polioles de poliéster. Ejemplos representativos de glicoles de éter de polialquileno son glicoles de éter de polietileno, glicoles de éter de poli-1,2-propileno, glicoles de éter de politetrametileno, glicoles de éter de poli-1,2-dimetiletileno, glicol de éter de poli-1,2-butileno, y glicoles de éter de polidecametileno. Los polioles de poliéster preferidos incluyen adipato de polibutileno y tereftalato de polietileno.

Una pequeña cantidad de un compuesto molecular bajo con cuando menos dos átomos de hidrógeno activos se puede añadir junto con el compuesto orgánico de alto peso molecular que tiene cuando menos dos átomos de hidrógeno activos para aumentar la resistencia a la tracción del polímero resultante. El peso molecular del compuesto molecular bajo que tiene cuando menos dos átomos de hidrógeno activos está en el rango de desde 62 Daltons a 400 Daltons, e incluye dioles, ditioles, diaminas, alcohol aminas, alcohol tioles, y tioles de amina.

Se prefieren los dioles que incluyen glicol de dietileno, glicol de etileno, y glicol de dipropileno. La cantidad de compuesto orgánico de bajo peso molecular se añade preferiblemente en una cantidad suficiente para aumentar ventajosamente la resistencia a la tracción del polímero resultante. Más preferiblemente, la cantidad de compuesto orgánico molecular bajo que tiene cuando menos dos átomos de hidrógeno activo no es menor de 0,5 por ciento en peso, más preferiblemente no menos de 1 por ciento en peso basado en el peso de los compuestos totales que tienen átomos de hidrógeno activos; y más preferiblemente no mayor de 10 por ciento en peso, más preferiblemente no mayor del 5 por ciento en peso basado en el peso de los compuestos totales que tienen átomos de hidrógeno activos.

Preferiblemente la proporción NCO:XH, donde X es O ó S, preferiblemente O, no es menor de 1,1:1, más preferiblemente no es menor de 1,2:1, y preferiblemente no es mayor de 5:1.

El prepolímero de poliuretano se puede preparar por un proceso en lotes o continuo mediante métodos como los muy conocidos en la técnica. Por ejemplo, un exceso estequiométrico de un diisocianato y un poliol se pueden introducir en corrientes separadas en un mezclador estático o activo, preferiblemente en la presencia de una cantidad activante de un catalizador de estaño orgánico como el octoato

de estaño, y a una temperatura conveniente para la reacción controlada de los reactivos, típicamente de 40°C a 100°C. La reacción se lleva a cabo hasta la terminación sustancial en un reactor de flujo conectado para formar el prepolímero. Después de la terminación sustancial de la reacción, se puede ajustar la temperatura del prepolímero para la formación de la emulsión de alta proporción de fase interna.

La emulsión de alta proporción de fase interna se puede preparar por cualquier método conveniente como los muy conocidos en la técnica. (Ver, por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos de Norteamérica Número: 5,539,021, columna 1, líneas 9 a 45). En el proceso de la presente invención, la temperatura a la cual se prepara la emulsión de alta proporción de fase interna no es crítica; sin embargo, puede ser deseable en algunos casos preparar la emulsión a temperaturas inferiores a la ambiental, porque el agua reacciona lentamente con los grupos diisocianato para formar aminas y CO_2, y puede ser ventajoso suprimir la reacción prematura de agua y el prepolímero. Además, la temperatura preferida para preparar las emulsiones de alta proporción de fase interna depende del tiempo de residencia, es decir, el tiempo entre la formación de la emulsión de alta proporción de fase interna y el contacto de la emulsión con el reactivo que extiende la cadena. En general, entre más corto sea el tiempo de residencia, mayor es la flexibilidad en selección de

temperatura.

En un método preferido de preparar la emulsión de alta proporción de fase interna, se combina una corriente que fluye conteniendo el prepolímero con una corriente que fluye conteniendo agua con suficiente esfuerzo cortante para formar la emulsión de alta proporción de fase interna. También está presente una cantidad emulsificante y estabilizante de un tensoactivo, ya sea en la corriente que contiene el prepolímero, en la corriente que contiene el agua, o en una corriente separada. Los regímenes relativos de las corrientes que contienen el prepolímero (R_2) y la corriente que contiene el agua (R_1) son preferiblemente tales que la polidispersión de la emulsión de alta proporción de fase interna (la proporción del diámetro promedio de volumen y el diámetro número promedio de partículas o gotas, o D_v/D_n) no es mayor de 5, más preferiblemente no es mayor de 3, más preferiblemente no mayor de 2, más preferiblemente no mayor de ~~1.5~~ 2,5, y todavía más preferiblemente no mayor de 1.3; o el tamaño de partícula promedio en volumen no es mayor de 2 micras, más preferiblemente no es mayor de 1 micra, más preferiblemente no es mayor de ~~0.5~~ 0,5 micra, y más preferiblemente no es mayor de ~~0.3~~ 0,3 micra. Además, se prefiere que la emulsión de alta proporción de fase interna se prepare en un proceso continuo sin inversión de fase o distribución por pasos de una fase interna hacia una fase externa.

El tensoactivo a veces se usa como un concentrado en agua. En este caso, una corriente que contiene el tensoactivo se combina de manera ventajosa primero con una corriente que contiene el prepolímero para formar una mezcla de prepolímero /tensoactivo. Aunque se puede preparar una emulsión de alta proporción de fase interna en este único paso, se prefiere que se combine una corriente que contiene el prepolímero y el tensoactivo con una corriente de agua para diluir el tensoactivo y para crear una emulsión de alta proporción de fase interna.

Haciendo referencia a la Figura 1, se ilustra el perfil de la polidispersión y el tamaño de partícula promedio en volumen del prepolímero de emulsión de alta proporción de fase interna preparado con 1 por ciento de tensoactivo RHODACAL™LDS-22 (sulfonato de dodecilbenceno de sodio, una marca comercial de Rhone Poulenc). La región donde la proporción del régimen de alimentación de aceite:agua (R_2:R_1) está en el rango de 5:1 a 9,2:1 representa el rango de operación preferido de R_2:R_1 para el prepolímero dado (preparado al hacer reaccionar 30 por ciento en peso de una mezcla de 50:50 de 4,4'diisocianatodifenilmetano y 2,4'-diisocianatodifenilmetano con 70 por ciento en peso de un diol de óxido de polipropileno que tiene un peso molecular promedio en peso de 2000), y el tipo y cantidad de tensoactivo usado.

Cuando la emulsión de alta proporción de fase

interna se prepara usando 3 por ciento en peso de tensoactivo DeSULF™TLS-40 (ingrediente activo es laurilsulfato de trietanolamina, una marca comercial de DeForest Enterprise, Inc.), la proporción R_2:R_1 preferida es de 5:1 a 8:1. Cuando el tensoactivo es 3 por ciento en peso de tensoactivo DeSULF™DBS-60T (ingrediente activo es sulfonato de trietanolamina dodecilbenceno, una marca comercial de DeForest Enterprise, Inc.) la proporción R_2:R_1 preferida es de 3.5:1 a 6:1.

Un tensoactivo externo, que puede ser catiónico, aniónico, o no iónico, se usa preferiblemente para preparar la emulsión de alta proporción de fase interna. Clases convenientes de tensoactivos incluyen, pero no se restringen a, sulfatos o fenoles etoxilados como sal de poli(oxi-1,2-etanodiil)α-sulfo-ω(nonilfenoxi)amonio; sales de ácidos grasos de metales alcalinos como oleatos y estearatos de metales alcalinos; polioxialquilenos no iónicos como óxido de polietileno, óxido de polipropileno, óxido de polibutileno, y copolímeros de los mismos; alcoxilatos de alcohol, ésteres de ácidos grasos etoxilados y etoxilados de alquilfenol; laurilsulfatos de metales alcalinos, laurilsulfatos amina como el laurilsulfato de trietanolamina; tensoactivos de amonio cuaternario, sulfonatos de alquilbenceno de metales alcalinos como sulfonatos de dodecilbenceno de sodio ramificados y lineales; sulfonatos de benceno de alquilaminas como el

sulfonato de dodecilbenceno de trietanolamina; tensoactivos de fluorocarburos aniónicos y no iónicos como ésteres de alquilo fluorado y sulfonatos de perfluoroalquilo de metal alcalino; tensoactivos de silicio orgánico como polidimetilsiloxanos modificados; y jabones de metales alcalinos o resinas modificadas. Si el prepolímero se autoemulsifica mediante la inclusión de grupos emulsificantes no iónicos, catiónicos, o aniónicos, entonces un tensoactivo externo puede ser o puede no ser necesario.

Generalmente concentraciones de tensoactivo más altas dan como resultado partículas de diámetro más pequeño, pero las concentraciones de tensoactivo que son demasiado altas tienden a afectar de manera perjudicial las propiedades de los productos como las películas preparadas a partir de la emulsión de alta proporción de fase interna. Una persona con experiencia ordinaria en la técnica fácilmente puede determinar la concentración de tensoactivo adecuada para el uso final particular.

Aunque es posible primero disolver el prepolímero en un solvente para el prepolímero antes de formar la emulsión de alta proporción de fase interna, se prefiere preparar la emulsión de alta proporción de fase interna en ausencia sustancial de un solvente, más preferiblemente en ausencia de un solvente. Como se usa en la presente, el término "en ausencia sustancial de un solvente" significa que un solvente

para el prepolímero representa no más del 10 por ciento en peso, preferiblemente no más de 5 por ciento en peso, más preferiblemente no más de 1 por ciento en peso, y más preferiblemente no más de 0,1 por ciento en peso de la emulsión de alta proporción de fase interna basada en el peso del polímero y el solvente.

La inclusión de un solvente frecuentemente añade un gasto innecesario a la fabricación del producto de uso final. Más aún, la remoción del solvente, cuando es necesaria para obtener propiedades físicas aceptables del producto, es también un paso caro así como tardado. Así, un proceso preferido de la presente invención representa un avance en la técnica de la preparación de látex de uretano.

Un polímero de poliuretano/urea/tiourea se prepara poniendo en contacto la emulsión de alta proporción de fase interna del prepolímero con un reactivo que extiende la cadena, el cual es un compuesto que contiene grupos funcionales que reaccionan con grupos isocianato para formar uretano, urea o grupos tiourea. Los reactivos que extienden la cadena son muy conocidos en la técnica.

La emulsión de alta proporción de fase interna preferiblemente se diluye primero con agua suficiente para formar un látex de prepolímero que tiene una proporción de fase dispersa contra fase acuosa que es menor de 3:1. Aunque se puede usar agua como agente que extiende la cadena, se

prefieren otros agentes que extienden la cadena para construir peso molecular. Por lo tanto, se prefiere que el látex de prepolímero se ponga en contacto con el reactivo que extiende la cadena preferido antes de que se lleve a cabo reacción sustancial entre el agua y el prepolímero. Los reactivos que extienden la cadena preferidos incluyen poliaminas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas y alcohol aminas. Los reactivos que extienden la cadena más preferidos son alcohol monoaminas como el monoetanol amina y el dietanol amina, y las diaminas que incluyen hidrazina, etilendiamina, propilen-1,2-diamina, propilen-1,3-diamina, tetrametilendiamina, hexametilendiamina, 4,4'-dimetilamino-3,3'dimetil-difenilmetano, 4,4'-diamino-difenilmetano, 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno, aminoetiletanolamina, y piperazina. Las diaminas solubles en agua son las más preferidas. La piperazina es un ejemplo de agente que extiende la cadena más preferido.

El reactivo que extiende la cadena es preferiblemente el reactivo limitante porque es deseable evitar reactivos residuales que extienden la cadena, particularmente diamina, en el látex final. Así, en un método preferido de preparar látex de poliuretano/urea/tiourea, una solución acuosa de una diamina se pone en contacto con un exceso estequiométrico de un látex del prepolímero (es decir, un exceso estequiométrico de grupos isocianato). Después de que la diamina se hace reaccionar sustancialmente por

completo, el látex resultante preferiblemente se deja reposar durante un tiempo suficientemente largo para que los grupos isocianato restantes reaccionen con el agua. El látex preferido es un látex de poliuretano/urea que tiene un tamaño de partícula promedio en volumen no mayor de 1 micra, más preferiblemente no mayor de 0.5 micra, y más preferiblemente no mayor de 0.4 micra, con una polidispersión que es preferiblemente no mayor de 2, más preferiblemente no mayor de 1.5, y más preferiblemente no mayor de 1.3.

Se ha descubierto de manera sorprendente que el tamaño de partícula promedio en volumen y la polidispersión de un látex de poliuretano/urea/tiourea final preparado a partir de una emulsión de alta proporción de fase interna de un prepolímero de poliuretano/urea/tiourea mediante el proceso de la presente invención generalmente es menor que el tamaño de partícula y la polidispersión de un látex de poliuretano/urea/tiourea no preparado a partir de una emulsión de alta proporción de fase interna de un prepolímero de poliuretano/urea/tiourea, para un tensoactivo dado, y a una concentración dada del tensoactivo.

También es sorprendente que un látex de poliuretano con alto contenido de sólidos que sea de cuando menos 45 por ciento en peso, preferiblemente cuando menos 50 por ciento en peso, más preferiblemente cuando menos 55 por ciento en peso, basado en el peso del látex, se pueda preparar mediante el

proceso de la presente invención. Este látex de alto contenido de sólidos se puede preparar sin recurrir a costosa remoción de agua de un látex más diluido.

Los latices de poliuretano/urea/tiourea de la presente invención son útiles para aplicaciones de latices con tamaño de partícula controlada y distribuciones de tamaño estrechas y son especialmente importantes. Estas aplicaciones incluyen películas, recubrimientos para pisos, y adhesivos, especialmente para aplicaciones de refuerzo de tapetes.

Los siguientes ejemplos son únicamente para fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de esta invención. Todos los porcentajes están en porciento en peso a menos que se declare otra cosa.

Ejemplo 1

Se preparó un prepolímero de uretano/urea haciendo reaccionar 70 por ciento en peso de un poliol de óxido de (poli)propileno, poliol VORANOL™2120 (una marca comercial de The Dow Chemical Company) con 30 por ciento en peso de ISONATE™50 MDI (una marca comercial de The Dow Chemical Company; una mezcla al 50:50 de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y 2,4'-diisocianatodifenilmetano). Los siguientes procesos se llevaron a cabo a 10°C. El prepolímero se alimentó continuamente a un régimen de 31.4 g/minuto a través de un tubo de acero inoxidable de 1.25 cm ajustado a un brazo de una T. Una solución acuosa al 20 por ciento de sulfonato de

dodecilbenceno de sodio (RHODACAL™DS-10, una marca comercial de Rhone Poûlenc) se alimentó continuamente a una velocidad de 4.7 g/minuto a través de un tubo de acero inoxidable de 0.31 cm al oro brazo de la T. Las dos corrientes se combinaron y pasaron a través de un mezclador estático para formar una mezcla no emulsificada. La mezcla se alimentó entonces en un tubo de acero inoxidable de 1.25 cm ajustada a un brazo de una T unida a la entrada de una bomba centrífuga de 70 mililitros. Al mismo tiempo, se bombeó agua a través de un tubo de tetrafluoretileno de 0.31 centímetros ajustado al otro brazo de la T, a un régimen de 3.0 g/minuto. Las dos corrientes se combinaron y mezclaron entre sí bajo esfuerzo cortante en la bomba centrífuga operando a 650 rpm para formar una emulsión de alta proporción de fase interna.

La emulsión de alta proporción de fase interna se diluyó en una segunda bomba centrífuga alimentando la emulsión en un tubo de acero inoxidable de 1.25 centímetros ajustado a un brazo de una T unida a una bomba centrífuga. Al mismo tiempo se bombeó agua a un régimen de 10 g/minuto a través de un tubo de 0.63 centímetros de tetrafluoroetileno ajustado al otro brazo de la T. Las dos corrientes se mezclaron con la bomba centrífuga operando a 900 rpm.

La extensión de la cadena se llevó a cabo en una tercera bomba centrífuga alimentando la emulsión diluida en un tubo de acero inoxidable de 1.25 centímetros ajustado a un

brazo de una T que se unió a la entrada de una bomba centrífuga. Al mismo tiempo, una solución acuosa al 4.2 por ciento de piperazina se bombeó a un régimen constante de 22.0 g/minuto a través de un tubo de tetrafluoroetileno de 0.63 centímetros ajustado al otro brazo de la T. Las dos corrientes se mezclaron en la bomba centrífuga operando a 650 rpm. El producto se recolectó y se dejó reposar durante la noche para permitir que el agua reaccionara con los grupos de isocianato restantes. El látex restante de poli(uretano/urea) estable se encontró que tenía un contenido de sólidos de 47.1 por ciento en peso, un tamaño partícula promedio en volumen de 0.342 micras, y una polidispersión de 1.2, medido por un analizador de tamaño de partículas Coulter LS230.

Ejemplo 2

El prepolímero se preparó combinando el poliol VORANOL™5287 (63.35 por ciento en peso, una marca comercial de The Dow Chemical Company), ISONATE™50 MDI (33.3 por ciento en peso), dietilenglicol (1.35 por ciento en peso), y monol de óxido de polietileno que tiene un peso molecular de 950. Se llevaron a cabo los siguientes procesos a temperatura ambiente (19°C).

El prepolímero se alimentó continuamente a una velocidad de 32.1 g/minuto a través de un primer brazo ajustado a una primera T. Se alimentó el tensoactivo DeSULF™DBS-60T (una solución acuosa al 60 por ciento de

sulfonato de dodecilbenceno de trietanolamina, una marca comercial de DeForest Enterprises, Inc.) a un régimen de 1.61 g/minuto a través de un primer brazo de una segunda T, y se combinó con una corriente de agua que fluía a un gasto de 5.5 g/minuto a través del segundo brazo de la segunda T. La corriente de prepolímero y la corriente de agua/tensoactivo se combinaron en la primera T y pasaron a través de una mezcladora estática y luego se alimentaron al puerto de entrada de un instrumento dispersante IKA-SD 41 SUPER-DISPAX™ (una marca comercial de IKA-WORKS, Inc.), el cual fue un dispositivo rotor/estator que fue operado a 1200 rpm.

Los regímenes de alimentación en el instrumento dispersante fueron 81.9 por ciento de prepolímero, 4.1 por ciento de solución tensoactiva, y 14.0 por ciento de agua. La emulsión de alta proporción de fase interna formada en el instrumento dispersante tuvo un tamaño de partícula de promedio en volumen de 0.265 micra y una polidispersión de 3.1, como se midió por un analizador de tamaño de partículas coulter LS130.

La extensión de la cadena se llevó a cabo en un mezclador en línea LIGHTNIN™ modelo .025 LB (una marca comercial de GREEY/LIGHTNIN). La emulsión del instrumento de dispersión se alimentó en un primer brazo unido a una tercera T y combinado con una corriente acuosa alimentada a través de un segundo brazo de la tercera T a un régimen de 5.1 g/minuto.

La salida de las corrientes combinadas se alimentó en un brazo de una cuarta T, que se unió a la entrada del mezclador en línea. Al mismo tiempo, una solución acuosa al 10 por ciento de piperazina se bombeó a un régimen constante de 18.0 g/minuto (0.75 equivalentes, basado en los grupos isocianato del prepolímero) a través del otro brazo de la cuarta T. Las dos corrientes se mezclaron en la mezcladora en línea operando a 1500 rpm. El producto se recolectó y se dejó reposar durante la noche para permitir que el agua reaccionara con los grupos isocianato restantes. El látex de poli/uretano/urea) resultante estable se encontró que tenía un contenido de sólidos de 56.0 por ciento en eso, un tamaño de partícula promedio en volumen de 0.256 micra, y una polidispersión de 3.5, como fue medido por un analizador del tamaño de partículas Coulter LS 230.

Ejemplo 3

Se repitió el mismo procedimiento general para preparar el látex del Ejemplo 2. En este ejemplo, el tensoactivo fue DeSULF^{TM}LTS-40 (una solución acuosa al 40 por ciento de laurilsulfato de trietanolamina, una marca comercial de Deforest Enterprises, Inc.) y los regímenes de flujo fueron prepolímero, 32.0 g/minuto; tensoactivo, 2.4 g/minuto; y agua, 3.5 g/minuto. Las proporciones de los componentes que se alimentaron en el dispersor fueron prepolímero, 84.4 por ciento; solución de tensoactivo, 6.3 por ciento; y agua, 9.2

por ciento. La emulsión alta en proporción de fase interna tuvo un tamaño de partícula promedio en volumen de 0.182 micra y una polidispersión de 1.6, como fue medida por un analizador de tamaño de partículas Coulter LS130.

La corriente acuosa usada para diluir la emulsión de alta proporción de fase interna fluyó a un régimen de 4.6 g/minuto, y la solución de piperazina se bombeó a un régimen de 17.9 g/minuto. El látex de poli(uretano/urea) final se encontró que tenía un contenido de sólidos de 57.0 por ciento en peso, un tamaño de partícula promedio en volumen de 0.188 micra, y una polidispersión de 1.9.

12-16-05 10:01 Pg: 29
Fax from : +49 211 798 2577

REIVINDICACIONES

1.- Un proceso para preparar un látex de poliuretano/urea/tiourea, CARACTERIZADO porque comprende los pasos de:

a) formar mediante un proceso continuo una emulsión de alta proporción de fase interna de un prepolímero de poliuretano/urea/tiourea en la presencia de agua y una cantidad emulsificante y estabilizante de un tensoactivo; y

b) poner en contacto la emulsión de alta proporción de fase interna con un reactivo que extiende la cadena bajo condiciones que formen un látex de poliuretano/urea/tiourea;

en donde el prepolímero se prepara poniendo en contacto un compuesto orgánico de alto peso molecular que tiene cuando menos dos átomos de hidrógeno activos con suficiente poliisocianato, y bajo condiciones tales que asegura que el prepolímero se termina con cuando menos dos grupos isocianato.

2.- El proceso de la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque el prepolímero de poliuretano/urea/tiourea es un prepolímero de poliuretano.

3.- El proceso de ya sea la reivindicación 1 ó 2, CARACTERIZADO porque el prepolímero de poliuretano se prepara

poniendo en contacto un exceso esteqiométrico de poliisocianato con un éter de glicol de polialquileno o un poliol poliéster, en donde el glicol de polialquileno es un glicol de éter de polietileno, un glicol de éter de poli-1,2-propileno, glicol de éter de politetrametileno, glicol de éter de poli-1,2-dimetiletileno, glicol de éter de poli-1,2-butileno, o glicol de éeter polidecametileno o una combinación de los mismos, y en donde el poliol de poliéster es un tereftalato de polietileno o adipato de polibutileno y en donde el poliisocianato es 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'diisocianatodifenilmetano, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 2,6-tolueno, poliisocianato de polifenilpolimetileno, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,4-diisocianatociclohexano, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilo, 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano, 2,4-di-isocianatodiciclohexilmetano, diisocianato de isoforona, o diisocianato de 2,4-tolueno, o combinaciones de los mismos.

4.- El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, CARACTERIZADO porque el tensoactivo es un sulfato o un fenol etoxilado, un sulfonato de alquilbenceno de metal alcalino, un sulfonato de alquilbenceno amina, un lauril sulfato de metal alcalino, un laurilsulfato de amina, un

polioxialquileno, un etoxilado de alquilfenol, o un tensoactivo de amonio cuaternario, o una combinación de los mismos.

5.- El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, CARACTERIZADO porque el reactivo que extiende la cadena contiene agua.

6.- El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, CARACTERIZADO porque el reactivo que extiende la cadena contiene monoetanolamina, dietanolamina, hidrazina, aminoetiletanolamina, etilenodiamina, propileno-1,2-diamina, propileno-1,3-diamina, tetrametilenodiamina, hexametilenodiamina, 4,4'dimetilamino-3,3'-dimetildifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno, o piperazina, o una combinación de los mismos.

7.- El proceso de la reivindicación 6, CARACTERIZADO porque el reactivo que extiende la cadena es una solución acuosa de piperazina, y la emulsión de alta proporción de fase interna se forma en la ausencia sustancial de un solvente.

8.- El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, CARACTERIZADO porque la emulsión de alta proporción de fase interna se prepara mediante los pasos de:

a) contínuamente combinar en un dispensor y en la presencia de una cantidad emulsificante y estabilizante de tensoactivo, una corriente acuosa que tiene un gasto R_1 y una

corriente de prepolímero de poliuretano/urea/tiourea que tiene un gasto R_2; y

b) mezclar las corrientes combinadas con una cantidad suficiente de esfuerzo cortante para formar una emulsión de alta proporción de fase interna sin inversión de fase o distribución por pasos de una fase interna a una fase externa;

en donde R_2:R_1 es tal que la polidispersión de la emulsión de alta proporción de fase interna no es mayor de 3 o el tamaño de partícula promedio en volumen no es mayor de 2 micras.

9.- El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, CARACTERIZADO porque el prepolímero de poliuretano/urea/tiourea se prepara mediante un proceso continuo de combinar una corriente que contine 4,4'-diisocianatodifenil-metano, o 2,4 diisocianatodifenilmetano, o una combinación de los mismos con una corriente que contiene un éter de glicol de polietileno que tiene un peso molecular promedio en peso no mayor de 3000 Daltons y no menor de 750 Daltons, en donde el tensoactivo es sulfonato de dodecilbenceno de sodio.

10.- Un látex de poliuretano/urea/tiourea, CARACTERIZADO porque tiene un contenido de sólidos no menor de 45 por ciento en peso, basado en el peso total del látex.

826.482

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☑ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.